

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-243027

(43)Date of publication of application : 19.09.1995

(51)Int.Cl.

C23C 14/14
C23C 14/56

(21)Application number : 06-031529

(71)Applicant : KOBE STEEL LTD

(22)Date of filing : 01.03.1994

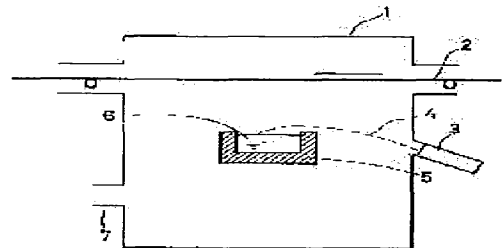
(72)Inventor : KAWAFUKU JIYUNJI
KATO ATSUSHI
ARAGA KUNIYASU
IRIE KOJI

(54) MATERIAL FOR REFLECTING PARTS

(57)Abstract:

PURPOSE: To form an Al reflecting surface having a high reflectance at the time of vapor-depositing Al on the surface of a base material to form the reflecting surface of an Al thin film by specifying the size of the crystal grains in the surface of the Al thin film and the thickness of an oxide film.

CONSTITUTION: A material 2 to be treated such as a galvanized steel sheet and an Al rolled sheet is passed through a vapor deposition chamber 1 evacuated from an exhaust hole 7, molten Al 6 in a vapor deposition vessel 5 is irradiated with electron beams 4 from an electron gun 3 and vaporized, and the vapor is deposited on the surface of the material 2 to form a reflecting film of Al. In this case, the average diameter of the protruding crystal grains on the reflecting surface is controlled to $0.15\mu\text{m}$ by heating the material 2 at \leq about 130°C , the chamber 1 is kept at $\leq 10^{-2}\text{Pa}$, the H_2O partial pressure is adjusted to \leq about $\leq 10^{-2}\text{Pa}$, hence the thickness of the oxide film on the Al-deposited surface is controlled to $\leq 0.05\mu\text{m}$, and the reflectance of the Al thin film on the material 2 to the visible light is improved.



特開平7-243027

(43) 公開日 平成7年(1995)9月19日

(51) Int. Cl. ⁶
C23C 14/14
14/56

識別記号
B 8414-4K
A 8414-4K

F I

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全5頁)

(21) 出願番号 特願平6-31529

(22) 出願日 平成6年(1994)3月1日

(71) 出願人 000001199
株式会社神戸製鋼所
兵庫県神戸市中央区脇浜町1丁目3番18号

(72) 発明者 川福 純司
兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222
番地1 株式会社神戸製鋼所加古川研究地
区内

(72) 発明者 加藤 淳
兵庫県加古川市尾上町池田字池田開拓2222
番地1 株式会社神戸製鋼所加古川研究地
区内

(74) 代理人 弁理士 植木 久一

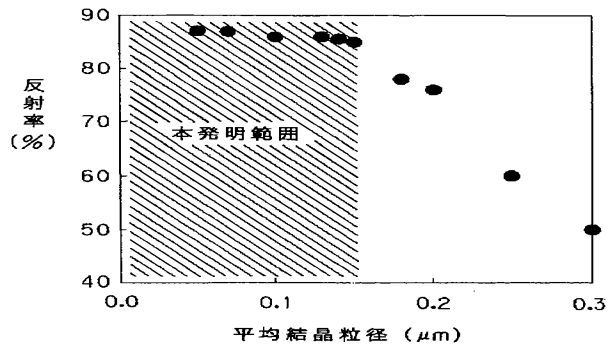
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 反射部品用材料

(57) 【要約】

【目的】 連続蒸着法によって十分な生産性を確保しつつ生産されるものであり、しかも反射面における高反射率を達成することのできる反射部品用材料を提供する。

【構成】 熔融めっき鋼材またはA1圧延材の表面に、連続蒸着法によって形成されたA1主体薄膜の反射面を有する反射部品用材料であり、反射面における凸状結晶粒の平均粒径が0.15 μm 以下である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 溶融めっき鋼材または A 1 圧延材の表面に、連続蒸着法によって形成された A 1 主体薄膜の反射面を有する反射部品用材料であり、反射面における凸状結晶粒の平均粒径が 0. 1 5 μ m 以下であることを特徴とする反射部品用材料。

【請求項 2】 反射面に存在する酸化皮膜の厚さが 0. 0 5 μ m 以下である請求項 1 に記載の反射部品用材料。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】 本発明は、照明器具等の家電製品、装飾品、或は建材等の素材として用いられる反射部品用材料に関し、殊に連続蒸着法によって形成された A 1 主体薄膜の反射面を有し、且つ該反射面における高反射率を達成した反射部品用材料に関するものである。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】 現在、可視光反射率が 8 0 % を超える様な金属光沢反射面を有する高級反射部品もしくは高級反射部品用材料の製造には、主に A 1 または A g を蒸着法もしくはスパッタ法により各種成形部品表面に成膜して反射面とするポストコート法が一般的に採用されている。このとき反射面の素材として A 1 や A g 等の膜が用いられる理由は、高純度の A 1 が約 9 0 %、A g が 1 0 0 % に近い可視光反射率を有しているためであり、このうち特に A 1 は安価であることから、最も一般的な反射面の素材として汎用されている。

【 0 0 0 3 】 一方、成膜方法として蒸着法やスパッタ法が採用されている主な理由は、他の成膜方法では A 1 や A g の高い可視光反射率を生かせないからである。例えば、溶融 A 1 めっき法では A 1 めっき表面にドロス等の不純物が付着したり、表面が酸化されたりするために、高純度の A 1 めっき膜を得ることができない。即ち、不純物の混入が少ない高純度の膜を得るという点からは、蒸着法やスパッタ等のドライコーティング法と総称される成膜方法が、特に優れていると一般に認められているのである。またポストコート法が採用されている理由は、製品に必要な美麗な外観と高い反射率が比較的容易に得られるからであり、また比較的小型の成膜装置を用いるので、製造条件の設定、制御、管理が容易であって、製品毎の品質管理も行なえるという利点もある。

【 0 0 0 4 】 現在行われている具体的な反射部品用材料の製造方法としては、基材表面にスパッタ法により A 1 や A g を成膜し、成膜された A 1 や A g の薄膜を使用環境中での汚染や施工時の疵つきから保護するための透明保護膜を、さらに UV 硬化法等を用いてコーティングする方法を挙げることができる。このような製造方法で生産された反射部品用材料は、美麗な外観と高い反射率を達成している。

【 0 0 0 5 】 ところが、現在工業的方法として一般的に採用されている上記ポストコート法は、個別の処理を必

要とするためにバッチ処理とならざるを得ず、処理コストが高くなるという問題がある。こうしたことから一部では半連続型の処理を行なう試みもなされているが、基材の搬入、成膜処理、搬出を半連続的に行なえるような特別な搬送設備が必要となり、基材種毎に専用の設備が必要となる場合もある。従って、生産性向上によるコスト低減効果は初期投資額およびランニングコストの増大によって相殺されることになる。

【 0 0 0 6 】 こうした問題に対して、一般にラミネート材と呼ばれているように、P E T 等の樹脂フィルムに A 1 や A g を蒸着し、その表面に接着剤をコーティングして Z n 系めっき鋼板等に張り付けた材料が一部実用化されている。またここで用いられる樹脂フィルムは、A 1 や A g を蒸着するときの基材としての役割と、使用環境中での汚染や施工時の疵つきから A 1 や A g の薄膜を保護するための透明保護膜としての役割を担っている。このようなラミネート材では、取扱いが簡便な樹脂フィルムに A 1 や A g を蒸着するために、連続生産が容易で高い生産性を確保できるという利点がある。ところが、接着層が剥離しやすいというラミネート材特有の問題がある。こうしたことから、ラミネート材は使用環境や加工方法が大幅に制限されることになって、使用部位が限定されているのが実情である。

【 0 0 0 7 】 このような現状を鑑みて、接着層等の脆弱な部分を含まない安定した層構造を有し、且つ連続生産が可能で安価な反射部品用材料の開発が各方面で進められている。

【 0 0 0 8 】

【発明が解決しようとする課題】 こうした技術背景のもとで、これまで連続蒸着法を用いて反射部品用材料の開発が行なわれてきたが、必要な反射率を有する反射部品用材料を得ることは困難であった。また、連続蒸着法によって良好な反射率を確保できる必要条件も明らかにはされていない。こうしたことから、市場の要求に応えた十分な生産性を得ることが可能で、且つ高い反射率を有する反射部品用材料の実用化は、未だ達成されていないのが実情である。

【 0 0 0 9 】 本発明はこうした状況のもとになされたものであって、その目的は、連続蒸着法によって十分な生産性を確保しつつ生産されるものであり、しかも反射面における高反射率を達成することのできる反射部品用材料を提供することにある。

【 0 0 1 0 】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成し得た本発明とは、溶融めっき鋼材または A 1 圧延材の表面に、連続蒸着法によって形成された A 1 主体薄膜の反射面を有する反射部品用材料であり、反射面における凸状結晶粒の平均粒径が 0. 1 5 μ m 以下である点に要旨を有する反射部品用材料である。また上記反射部品用材料において、反射面に存在する酸化皮膜の厚さが 0. 0 5 μ m

以下であることが好ましい。

【 0 0 1 1 】

【作用】本発明者らは、帯状基材（被処理材）による連続生産を想定し、被処理材に安価な A 1 を蒸着法によって直接成膜し、その後に透明保護膜を施す方法を中心にして鋭意研究を重ねた。ここで、蒸着法を採用した理由は、スパッタ法よりも成膜速度が早く、生産性を向上させるという本発明の基本的な目的に添っていると判断したからである。

【 0 0 1 2 】本発明者らは、図 1 に示すような電子ビーム加熱方式の連続蒸着設備を用い、帯鋼を被処理材として連続蒸着実験を行なった。尚図 1 中、1 は蒸着室、2 は被処理材、3 は電子銃、4 は電子ビーム、5 は蒸発槽、6 は A 1 溶湯、7 は排気口を夫々示す。このとき、投入する電子ビーム 4 の出力、被処理材 2 の通板速度や温度、蒸着室 1 内の残留気体成分等の蒸着条件を種々変更して、A 1 の連続蒸着を実施した。

【 0 0 1 3 】その結果、連続蒸着法では蒸発槽 5 から受ける輻射熱や蒸着室 1 内の残留気体種等の影響によって、A 1 薄膜表面の結晶粒の成長が著しく、且つ A 1 薄膜表面の酸化が促進されるということを明らかにした。そして、反射率は蒸着条件の影響を大きく受け、連続蒸着法では安定した反射率が容易に得られないことを確認した。こうした点は、スパッタ等の他の成膜方法やポストコート法で用いられる様な小型のバッチ式蒸着設備ではほとんど問題とならないことである。

【 0 0 1 4 】そこで本発明者らは、蒸着条件によって反射率が異なる機構をさらに解明し、安定して高反射率の A 1 薄膜を得るという観点から様々な蒸着条件で成膜した A 1 薄膜の表面状態と反射率の関係について更に詳細に調査、検討した。その結果、A 1 薄膜の可視光反射率は薄膜表面の A 1 結晶粒のサイズによって影響され、これが所定の規定範囲内に収まるように製造条件を制御することによって、十分な連続生産性と高い反射率を両立できることが判明した。また必要によって、薄膜表面の酸化皮膜層厚さを適切に調整することも有効であることを明らかにした。

【 0 0 1 5 】本発明においては、上述の如く反射面における凸状結晶粒の平均粒径が $0.15 \mu\text{m}$ 以下であることが必要であるが、その理由は次の通りである。薄膜表面の A 1 は、均一で平滑な表面を形成するのではなく、微細な結晶粒の集合体である。中でも特徴的なのは、結晶粒のサイズ、形状が一樣ではないことであり、局部的に凸状の比較的大きなサイズの結晶粒が形成される。本発明者らによる検討によれば、凸状結晶粒のサイズが大きくなるほど反射率が低下することがわかった。そこで、A 1 薄膜表面における凸状結晶粒の平均粒径を $0.15 \mu\text{m}$ 以下と定めた。即ち、凸状の平均結晶粒径が $0.15 \mu\text{m}$ を超えて成長すると反射率は急速に低下し、本発明の目的が達成できない。

【 0 0 1 6 】一方、反射面に存在する酸化皮膜層の厚さは、 $0.05 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。反射面に存在する酸化皮膜層の厚さが $0.05 \mu\text{m}$ を越えると、反射面での反射率が急速に低下するためである。この様にして、反射面に存在する酸化皮膜層が反射率に影響する理由は、その酸化皮膜層が可視光吸収率の高い非平衡状態の酸化物を含んでいるためであると考えられる。尚上記酸化皮膜層とは、オージェ電子分光法を用いて分析した酸素含有量が 1 0 原子 % 以上の層の意味である。またその厚さは、表面より A r スパッタを行ないながら深さ方向に分析を行なうことによって求め、S i O₂ を同じ条件でスパッタした場合の深さで表している。上記凸状結晶粒のサイズや形状、或は表面酸化皮膜層の厚さ等を上記の様な範囲内とするための具体的手段としては、例えば下記の様に行なえば良い。

【 0 0 1 7 】まず凸状結晶粒の平均粒径を $0.15 \mu\text{m}$ 以下とするには、被処理材温度を約 130°C 以下にすれば良く、これによって結晶粒の成長を抑制して平均粒径を $0.15 \mu\text{m}$ 以下とすることができる。尚被処理材温度の下限については特に限定されるものではないが、室温程度であっても A 1 主体薄膜の密着性に何ら影響は与えない。

【 0 0 1 8 】また被処理材の通板速度は、蒸発槽（A 1 溶湯）からの輻射の影響を減らすという観点から、できるだけ大きい方が好ましい。こうしたことから、通板速度は 10 m/min 以上であることが好ましく、より好ましくは 15 m/min 以上である。

【 0 0 1 9 】一方、A 1 薄膜表面の酸化皮膜層の厚さに大きな影響を及ぼすのは、蒸着室内残留気体成分特に H₂ O である。一般に真空機器で多用されているロータリーポンプとメカニカルブースターポンプ、更には油拡散ポンプ等を組み合わせた排気系では、特に H₂ O 分の排気能力に劣る。連続生産で用いるような大型連続蒸着設備では、蒸発槽や蒸着室内壁からの放出 H₂ O 分子の影響も大きい。A 1 薄膜表面の酸化皮膜層厚さを $0.05 \mu\text{m}$ 以下に抑えるためには、蒸着室内の H₂ O 分圧を約 10^{-3} Pa 以下に制御することが好ましい。尚蒸着室内の H₂ O 分圧を約 10^{-3} Pa 以下にするには、蒸着室内の真空度を 10^{-2} Pa 以下とするのがよい。H₂ O 分圧を下げるためには、蒸発槽や蒸着室全体のベーキングによる H₂ O 分子の予備放出や、H₂ O 分子を選択的に捕捉するコールドトラップの使用等が推奨できる。また前述した様に被処理材温度を下げることは、表面の酸化を抑制する効果も発揮されと考えられる。

【 0 0 2 0 】本発明の反射部品用材料において、反射面を構成するのは A 1 を主体とする薄膜であるが、これは前記のように A 1 主体薄膜が安価であり、且つ可視光領域の光についてそれが高い反射率を示すためである。尚連続蒸着法を実施する場合、原料中や蒸発槽等から混入する不純物や、その他不可避免的に混入する不純物が A 1

薄膜中に含有される可能性があるが、A 1 の薄膜中に 5 重量%程度までの他の金属元素が含まれても、反射率が大きく低下するような現象は認められず、この様な薄膜の採用も本発明の技術的範囲として含まれるものである。

【0021】ところで被処理材には、表面の微細な平滑性が要求される。また使用環境中で問題のない程度の耐食性も必要である。これらの条件に合致する被処理材（基材）は、溶融 Zn 系めっき鋼材や溶融 Al 系めっき鋼材等の各種溶融めっき鋼材、および A 1 圧延材等が挙げられる。また薄膜を形成する方法は、前述した理由によって、ドライコーティング法であることが必要である。中でも成膜速度が大きい蒸着法が最適であるが、類似の高速成膜方法であるイオンプレーティング法も広義の蒸着法として本発明で適用できる方法である。尚上記被処理材のうち、溶融 Zn 系めっき鋼材や溶融 Al 系めっき鋼材を用いる場合は、弱アルカリ性脱脂液を使用して前処理することが好ましい。即ち、通常のラインで一般的に使用されている NaOH 系やケイ酸系の脱脂液を使用して前処理を行なうと、腐食によって表面が結晶粒レベルでの荒れが生じ、その後成膜される A 1 主体薄膜において A 1 結晶粒の粗大化が発生し易くなる。

【0022】尚製品によっては、使用する部位毎に必要な反射面の性状に微調整して表面外観をさらに向上させることを要求されることもあるが、そのためには連続蒸着前に被処理材にスキンプラス圧延を施せば良い。このときスキンプラス圧延を行うロールの表面を所望の粗さに調整し、さらに圧延時の伸び率を適度に設定することによって、所望の表面性状の反射部品用材料を連続的に生産することができる。このようなスキンプラス圧延には、被処理材表面の疵や汚れ等を除去する副次的な効果もある。また、蒸着前にスキンプラス処理を行なう理由は、連続蒸着により成膜した反射面が汚染される可能性を減少させるためであり、蒸着後にインラインでスキンプラス圧延を行って表面性状の調整を行なうことも可能である。

【0023】本発明の反射部品用材料を製造するに際して、表面の酸化皮膜層厚さが $0.05\mu\text{m}$ 以下の A 1 蒸着膜を連続状着した後に、スキンプラス圧延などにより強度の圧延処理を施して反射面表面の A 1 の結晶粒を平坦化する方法も採用でき、このような採用にも本発明に係る反射部品用材料を得ることができる。

【0024】また A 1 を成膜した後、製品とするためには、最表面に透明保護膜を施す必要があるが、この保護膜の機能としては、高い可視光透過率、反射膜を保護する機能、曲げおよび軽度の絞り等の加工でもクラック等が入らない保護膜自体の加工性等が期待できる。そしてこの透明保護膜の膜厚は、樹脂自体が特に環境に対して脆弱でない限り、膜中のピンホールの影響が無視できる膜厚が最低限あれば良い。通常の樹脂では、膜厚が約 $2\mu\text{m}$ 以上あればほぼ問題ない保護効果を発揮する。また

樹脂の種類は、一般にベース樹脂として広く利用されているポリエステル系を始めとして各種変性樹脂等が使用可能である。さらに、加工性に関しても通常の樹脂は数 μm ～数 $10\mu\text{m}$ の厚さであれば十分な加工性を有しており、特に耐熱性や硬度を要求される用途むけに開発された樹脂を除けば、加工性は問題ない。具体的には、上述の様なポリエステル系樹脂、アクリル系樹脂、フェノール系樹脂等が挙げられる。

【0025】以下本発明を実施例によって更に詳細に説明するが、下記実施例は本発明を限定する性質のものではなく、前・後記の趣旨に徴して設計変更することはいずれも本発明の技術的範囲に含まれるものである。

【0026】

【実施例】被処理材（基材）として下記のサイズの溶融 Zn めっき帯鋼を用い、前記図 1 に示した連続蒸着設備を用いて、以下の様な条件で A 1 を連続蒸着した。このときの目標膜厚は $0.1\mu\text{m}$ とした。また H_2O 分圧は、4 重極型質量分析計を用いて蒸着室内残留気体種を分析して、 H_2O 分圧を算出した。

【0027】（被処理材）

サイズ : $0.6' \times 750' \times \text{coil}$ (mm)

Zn 付着量 : $60/60$ (g/m^2)

表面粗さ : ブライト SKP により中心線平均粗さ $R_a < 0.1\mu\text{m}$ に調整

（蒸着条件）

電子ビーム出力 : $30 \sim 50\text{kw}$

被処理材搬送速度 : $15 \sim 25\text{m}/\text{min}$

被処理材温度 : 室温 $\sim 160^\circ\text{C}$

蒸着室真空度 : $5 \sim 9 \times 10^{-3}\text{Pa}$ (H_2O 分圧 : $3 \times 10^{-5} \sim 6 \times 10^{-3}\text{Pa}$)

【0028】得られた表面処理鋼材（反射部品用材料）について、下記の各方法で反射率、表面の平均結晶粒径および酸化皮膜層厚さを求め、平均結晶粒径と反射率の関係、および酸化皮膜層厚さと反射率の関係について調べた。

【0029】（反射率）分光光度計により、波長 555nm の反射率を測定した。このとき基準板として反射率 100% の硫酸バリウムを用いた。

（平均結晶粒径）反射率測定部近傍について、表面を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察（倍率 $\times 1000$ ）し、 3×3 (μm) の面積中の粒径を測定し平均した。

（酸化皮膜層厚さ）オージェ電子分光法により酸素含有量分析した。このとき Ar スパッタ速度 : $0.003\mu\text{m}/\text{min}$ (SiO₂ 換算)、分析領域 : 100×100 (μm) の面積とした。

【0030】平均結晶粒径と反射率の関係を図 2 に、A 1 薄膜表面の酸化皮膜層厚さと反射率の関係を図 3 に夫々示す。これらから明らかな様に、本発明で規定する範囲内では良好な反射率を示し、規定範囲を超える領域で

は反射率は急速に低下していることがわかる。

【 0 0 3 1 】

【発明の効果】本発明は以上の様に構成されており、連続蒸着法によって十分な生産性を確保しつつ生産され、しかも高い反射率を達成することのできる反射部品用材料が実現できた。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の反射部品用材料を製造するための連続蒸着設備の構成例を示す概略説明図である。

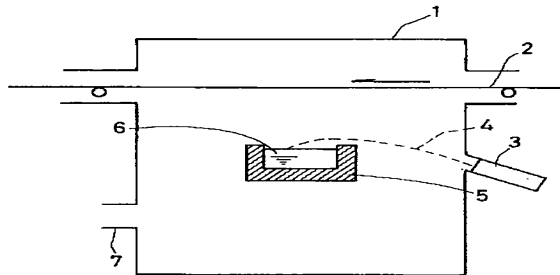
【図 2】平均結晶粒径と反射率の関係を示すグラフである。

【図 3】酸化被膜厚さと反射率の関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 蒸着室
- 2 被処理材
- 3 電子銃
- 4 電子ビーム
- 5 蒸発槽
- 6 A l 溶湯
- 7 排気口

【図 1】



【図 2】

